

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑭ Offenlegungsschrift
⑮ DE 196 10 356 A 1

⑯ Int. Cl. 5:
C 07 C 53/08
C 07 C 51/46
C 07 C 51/48
C 07 C 69/003

⑳ Unionspriorität: ㉑ ㉒ ㉓ ㉔

29.08.95 JP P 7-254004

㉕ Anmelder:

Showa Denko K.K., Tokyo/Tokyo, JP

㉖ Vertreter:

Feiler und Kollegen, 81675 München

㉗ Erfinder:

Sasaki, Takaharu, Oita, JP; Fujimoto, Masayuki,
Oita, JP; Miyanari, Takashige, Oita, JP; Nishino,
Hiroshi, Oita, JP

DE 196 10 356 A 1

㉘ Verfahren zum Reinigen von Essigsäure

㉙ Beschrieben wird ein Verfahren zum Reinigen von Essigsäure durch Einführen einer wäßrigen Essigsäurevorratslösung einer Essigsäurekonzentration von 10-60 Gew.-% in eine Extraktionsvorrichtung; Zuführen eines Extraktionsmediums mit Isopropylacetat in einer Gewichtsmenge entsprechend dem 0,8- bis 3,0fachen der Menge an (in der Extraktionsvorrichtung) befindlicher Vorratslösung auf eine Art und Weise, daß das Extraktionsmedium mit der Vorratslösung in Berührung gelangt; Extrahieren der Essigsäure in das Extraktionsmedium; Abtrennen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums vom Extraktionsrückstand; Zuführen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums zu einer Destillationsäule für eine azeotrope Destillation; Abdampfen des in dem Extraktionsmedium enthaltenen Isopropylacetats am oberen Ende der Destillationsäule für die azeotrope Destillation durch azeotrope Destillation mit Wasser; Kondensieren eines Destillats vom oberen Ende der Destillationsäule für die azeotrope Destillation zur Aufteilung des Destillats in eine wasserarme, an Isopropylacetat reiche Phase und eine wasserreiche Phase; Rückführen mindestens eines Teils der wasserarmen Phase in die Extraktionsvorrichtung als Extraktionsmedium und Rückgewinnen der auf diese Weise entwässerten und gereinigten Essigsäure vom Bodenteil bzw. unteren Ende der Destillationsäule für eine azeotrope Destillation.

DE 196 10 356 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Essigsäure, bei welchem gereinigte Essigsäure aus einer Vorratslösung mit hohem Wirkungsgrad bei geringerem Energieverbrauch gewonnen wird.

- Die üblicherweise bekannten Verfahren zur Herstellung von Essigsäure im großtechnischen Maßstab umfassen das Fermentationsverfahren, das Verfahren zur Carbonylierung von Methanol durch Reaktion in einem homogenen Flüssigphasensystem unter Verwendung von Rhodium und Jod als Katalysatoren, das Verfahren zur Oxidation eines Kohlenwasserstoffs (Butan, Naphtha u. dgl.) durch Umsetzung in einem heterogenen Festphasensystem unter Verwendung eines aus einer in organischen Lösungsmitteln löslichen Salzverbindung bestehenden Katalysators (Manganaphthenat, Cobaltaphthenat, Nickelnaphthenat u. dgl.), das zweistufige Ethylenoxidationsverfahren, bei welchem Ethylen unter Bildung von Acetaldehyd und anschließend der gebildete Acetaldehyd in einem homogenen Flüssigphasensystem unter Verwendung von Manganacetat oder eines Gemisches aus Manganacetat, Kupferacetat und Cobaltacetat unter Bildung von Essigsäure oxidiert werden, und ein Verfahren, bei welchem Ethylen mit Sauerstoff in der Gasphase mit Hilfe von metallischem Palladium und einer Heteropolyphosphorsäure als Hauptkatalysatoren umgesetzt wird (JP-A-7-89896 (der Ausdruck "JP-A" bedeutet hier und im folgenden "geprüfte japanische Patentveröffentlichung").

Bei jedem dieser Verfahren fällt Essigsäure in Form einer wäßrigen Lösung an. Zur Gewinnung von wasserfreier und geeinigter Essigsäure muß folglich aus dieser wäßrigen Lösung das Wasser so preisgünstig wie möglich entfernt werden.

Zur industriellen Gewinnung gereinigter Essigsäure aus einer wäßrigen Essigsäurelösung bedient man sich üblicherweise einer Destillation. Zur Abtrennung von Wasser aus Essigsäure nach einem üblichen Destillationsverfahren benötigt man jedoch eine Destillationssäule mit einer großen Zahl von Böden (d. h. 70 oder mehr), da der Kochpunkt von Essigsäure (117,8°C unter Atmosphärendruck) nahe an demjenigen von Wasser liegt. Darüber hinaus muß vom Säulenkopf eine große Menge Wasser, das eine hohe Verdampfungswärme aufweist, abdestilliert werden. Dazu benötigt man eine großdimensionierte Anlage und viel Energie. Wegen der geringen relativen Flüchtigkeit von Wasser/Essigsäure ist es ferner erforderlich, am Säulenkopf für eine große Rückflußrate zu sorgen. Dadurch wird der Wirkungsgrad des Verfahrens gesenkt.

Es gibt bereits die verschiedensten Vorschläge zur Lösung dieser Schwierigkeiten. So ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei welchem eine wäßrige Essigsäurelösung (im folgenden als "Vorratslösung" bezeichnet) zusammen mit einem azeotropen Mittel mit der Fähigkeit zur Bildung eines Azeotrops mit Wasser azeotrop destilliert wird. Auf diese Weise werden das Minimalazeotrop aus Wasser und dem azeotropen Mittel am Säulenkopf abdestilliert und die so aufkonzentrierte Essigsäure am Säulenboden gewonnen (vgl. JP-B-43-16965, JB-B-61-31091 u. dgl., der Ausdruck "JP-B" bedeutet hier und im folgenden "geprüfte japanische Patentveröffentlichung"). Obwohl dieses Verfahren dahingehend von Vorteil ist, daß sich die Rückflußrate am Säulenkopf senken und somit die zum Abdestillieren des Wassers erforderliche Energie verringern lassen, muß wie bei üblichen Destillationsverfahren immer noch eine große Menge Wasser vom Destillationskopf abdestilliert werden. Somit erreicht man keine ausreichende Energieeinsparung.

Als weiteres Verfahren neben der azeotropen Destillation ist das Extraktionsverfahren bekannt. Bei diesem Verfahren bedient man sich im allgemeinen eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels. Dieses wird als Extraktionsmittel mit der Vorratslösung in Kontakt gebracht, um die Essigsäure in die Phase des Extraktionsmediums zu extrahieren und dann die Essigsäure aus dem Extrakt beispielsweise auf destillativem Wege abzutrennen und zu reinigen. Ein bedeutender Faktor dieses Extraktionsverfahrens ist die Wahl eines geeigneten Extraktionsmediums mit kleinem Verteilungskoeffizienten mit Wasser und einer ausreichenden Fähigkeit zur Auflösung von Essigsäure.

Bezüglich der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels wurden zahlreiche Vorschläge gemacht. Diese Vorschläge zielen auf Lösungsmittel mit Kochpunkten über demjenigen von Essigsäure und mit ausreichendem Lösungsvolumen für Essigsäure ab, da Lösungsmittel mit höheren Kochpunkten im allgemeinen einen geringeren Verteilungskoeffizienten mit Wasser aufweisen. Gemäß der JP-A-60-25949 wird Essigsäure beispielsweise aus einer Vorratslösung mit Hilfe eines hochsiedenden Lösungsmittels, das ein aliphatisches C₇-Keton als Hauptkomponente umfaßt, extrahiert. Nach dem Abstrippen des in dem Extrakt enthaltenen Wassers wird Essigsäure aus dem hochsiedenden Lösungsmittel durch Destillation abgetrennt. Gemäß der JP-B-59-35373 erfolgt die Extraktion unter Verwendung eines tertiären Amins mit einem Kochpunkt über demjenigen von Essigsäure zusammen mit einem sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmittel, dessen Kochpunkt ebenfalls über demjenigen der Essigsäure liegt. Der Extrakt wird auf destillativem Weg entwässert. Danach wird das entwässerte Gemisch erneut destilliert, um die Essigsäure zu liefern. Gemäß der JP-B-60-16410 wird ein spezielles sekundäres Amid als Extraktionsmedium verwendet. Die Essigsäure wird aus dem Extrakt durch Destillation abgetrennt. Gemäß der US-A-4 143 066 wird als hochsiedendes Lösungsmittel mit der Fähigkeit zur selektiven Extraktion von Essigsäure Trioctylphosphinoxid verwendet.

Es gibt ferner bekannte Verfahren, bei denen ein Gemisch aus einem niedrigsiedenden Lösungsmittel mit einem hochsiedenden Lösungsmittel als Extraktionsmedium verwendet wird. Gemäß der JP-B-1-38095 wird beispielsweise ein Lösungsmittelgemisch aus Ethylacetat und Diisobutylketon verwendet. Gemäß der US-A-2 175 879 erfolgen die Extraktion und die azeotrope Destillation gleichzeitig. Bei diesem Verfahren wird eine Vorratslösung in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird mit einem niedrigsiedenden Lösungsmittel extrahiert, während der andere Teil unter Verwendung eines azeotropen Mittels, wie Butylacetat, einer azeotropen Destillation unterworfen wird. Durch die Mehrfachausnutzung der Kondensationswärme des Gases am Säulenkopf für die azeotrope Destillation wird das niedrigsiedende Lösungsmittel im Extrakt unter Energieeinsparung über eine Destillation aus der Essigsäure rückgewonnen.

Wenn als Extraktionsmedium bei den Extraktionsverfahren oder den Extraktions-/azeotrope Destillations-

DE 196 10 356 A1

Verfahren der beschriebenen Art ein hochsiedendes Lösungsmittel verwendet wird, wird zwar die in die Phase des Extraktionsmediums aufgenommene Wassermenge im allgemeinen vermindert, es sinkt jedoch auch der Verteilungskoeffizient mit Essigsäure. Darauf folgt, dass das Extraktionsmedium in großer Menge zum Einsatz gelangen. Dies bedingt wiederum eine Vergrößerung der Anlage. In der nachfolgenden Stufe der Abtrennung der Essigsäure aus dem Extraktionsmedium durch Destillation muss darüber hinaus am Säulenkopf Essigsäure, die eine relativ große latente Verdampfungswärme besitzt, abdestilliert werden. Dies führt zu einer Erhöhung der Energiekosten. Erfolgt diese Abtrennung über eine minimalazeotrope Destillation mit Wasser, besitzt das Extraktionsmedium einen Kochpunkt über demjenigen der Essigsäure. Somit liegt ihre minimalazeotrope Destillationstemperatur nahe am Kochpunkt der Essigsäure. Folglich bereitet in diesem Falle die Gewinnung von hochreiner Essigsäure in hoher Ausbeute Schwierigkeiten.

Das Verfahren, bei dem ein Gemisch aus niedrigsiedendem Lösungsmittel und hochsiedendem Lösungsmittel als Extraktionsmedium verwendet wird, ist vorteilhafter als das lediglich mit einem niedrigsiedenden Lösungsmittel arbeitende Verfahren. In ersterem Falle wird jedoch eine große Menge Wasser in die Phase des Extraktionsmediums aufgenommen. Dadurch wird die azeotrope Destillation belastet. In diesem Falle muss ferner das hochsiedende Lösungsmittel auf destillativem Wege von der Essigsäure abgetrennt werden. Somit ist dieses Verfahren aus Gründen des Energieverbrauchs nicht immer von Vorteil.

Die vorliegende Erfindung wurde vor dem Hintergrund der geschilderten Schwierigkeiten gemacht.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zum Reinigen von Essigsäure, bei welchem gereinigte Essigsäure wirksam aus einer Vorratslösung bei verminderter Energieverbrauch gewonnen werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Reinigen von Essigsäure durch

- (1) Einbringen einer wäßrigen Essigsäurevorratslösung einer Essigsäurekonzentration von 10—50 Gew.-% in eine Extraktionsvorrichtung;
- (2) Zuspeisen eines Extraktionsmediums, das Isopropylacetat enthält, in einer Gewichtsmenge entsprechend dem 0,6-bis 3,0fachen der Menge an (in der Extraktionsvorrichtung) befindlicher Vorratslösung auf eine Art und Weise, daß das Extraktionsmedium mit der Vorratslösung in Berührung gelangt;
- (3) Extrahieren der Essigsäure in das Extraktionsmedium;
- (4) Abtrennen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums vom Extraktionsrückstand;
- (5) Einspeisen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums in eine Destillationssäule für eine azeotrope Destillation;
- (6) Abdestillieren des in dem Extraktionsmedium enthaltenen Isopropylacetats am oberen Ende der Destillationssäule für die azeotrope Destillation durch azeotrope Destillation mit Wasser;
- (7) Kondensieren eines Destillats vom oberen Ende der Destillationssäule für die azeotrope Destillation zur Aufteilung des Destillats in eine wasserarme, an Isopropylacetat reiche Phase und eine wasserreiche Phase;
- (8) Rückführen mindestens eines Teils der wasserarmen Phase in die Extraktionsvorrichtung als Extraktionsmedium und
- (9) Gewinnen der auf diese Weise entwässerten und gereinigten Essigsäure vom Boden bzw. unteren Ende der Destillationssäule für eine azeotrope Destillation.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Essigsäurerereinigungsverfahrens werden der Extraktionsrückstand und mindestens ein Teil der wasserreichen Phase einer Gewinnungs-/Destillations-Säule zugeführt, das im Extraktionsrest enthaltene Isopropylacetat und die wasserreiche Phase einer azeotropen Destillation mit Wasser unterworfen, ein am oberen Ende bzw. Kopf der Gewinnungs-/Destillations-Säule abdestillierendes Destillat zur Aufteilung in eine wasserarme, an Isopropylacetat reiche Phase und eine wasserreiche Phase kondensiert, mindestens ein Teil der wasserarmen Phase aus dem System ausgetragen und am unteren Ende bzw. Bodenteil der Gewinnungs-/Destillations-Säule ein Abwasser ausgetragen.

Bei der geschilderten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden weiterhin vorzugsweise die aus dem System ausgetragene wasserarme Phase zusammen mit Essigsäure in einen Veresterungskatalysator eingeführt und durch Hydrolyse von Isopropylacetat gebildeter Isopropylalkohol in letztlich aufgefangenes Isopropylacetat umgewandelt.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur Reinigung von Essigsäure gemäß der vorliegenden Erfindung, werden der Extraktionsrückstand in eine Gewinnungssäule für Extraktionsmedium eingespeist und ein vom Kopf der Gewinnungssäule für das Extraktionsmedium abdestilliertes Destillat zu der Extraktionsvorrichtung zurückgeführt.

In dieser bevorzugten Ausführungsform ist es des weiteren bevorzugt, daß die von dem kondensierten Destillat vom Kopf der Destillationssäule eine azeotrope Destillation abgetrennte wasserreiche Phase in einen Stripper eingespeist wird, ein vom Kopf des Stripper abdestilliertes Destillat in die Destillationssäule für die azeotrope Destillation zurückgeführt wird und Wasser vom Boden des Stripper entfernt wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein Fließbild zur Veranschaulichung einer Ausführungsform der Erfindung und

Fig. 2 ist ein Fließbild zur Veranschaulichung einer anderen Ausführungsform der Erfindung.

Unter Bezugnahme auf die Figur wird im folgenden eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung näher erläutert. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Ausführungsform beschränkt.

Fig. 1 zeigt in einem Fließbild eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die bei diesem Verfahren benutzte Vorrichtung umfasst — grob gesagt — eine Extraktionsvorrichtung 2, eine Säule 6 zur azeotropen

DE 196 10 356 A1

Destillation, eine Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 und einen (im folgenden ganz einfach als "Reaktor" bezeichneten) Veresterungsreaktor 32. Die Extraktionsvorrichtung 2 besteht aus einer Flüssigkeits/Flüssigkeits-Gegenstrom-Extraktionsvorrichtung mit Böden. Die Säule 6 für die azeotrope Destillation und die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 stellen Destillationsvorrichtungen dar, von denen jede mit einem Kühler 8 bzw. 22 und einer Dekantiereinrichtung 9 bzw. 23 am Säulenkopf und einem Reboiler 16 bzw. 30 am Säulenboden ausgestattet ist.

Gemäß Fig. 1 wird eine Vorratslösung 1 mit 10—50 Gew.-% Essigsäure zunächst in die Nachbarschaft des Säulenkopfes der Extraktionsvorrichtung 2 eingeführt. In die Nachbarschaft des Säulenbodens der Extraktionsvorrichtung wird über eine Leitung 3 ein Isopropylacetat als Hauptkomponente enthaltendes Extraktionsmedium zugeführt. Die Gewichtsmenge des zugeführten Isopropylacetats reicht vom 0,6- bis 3,0fachen der Menge der Vorratslösung. Es ist nicht erforderlich, daß das Extraktionsmedium aus reinem Isopropylacetat besteht. Es reicht aus, daß es Isopropylacetat als Hauptkomponente enthält. Somit kann es z. B. aus der wasserarmen Phase aus einer Kammer 11 der ersten Dekantiereinrichtung 9 bestehen.

In der Extraktionsvorrichtung 2 gelangt die flüssige Vorratslösung 1 im Gegenstrom mit dem ebenfalls flüssigen Extraktionsmedium 3 in Kontakt. Somit wird die Essigsäure in der Vorratslösung 1 in die Extraktionsmediumphase extrahiert. Das Gemisch wird in einen Extrakt mit Isopropylacetat und Essigsäure als Hauptkomponente und einer untergeordneten Menge Wasser und einen Extraktionsrückstand mit Wasser als Hauptkomponente und einer untergeordneten Menge Isopropylacetat aufgetrennt. Der derart aufgetrennte essigsäurehaltige Extrakt wird über eine Leitung 4 der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt. Der Extraktionsrückstand 5 wird am Säulenboden aus der Extraktionsvorrichtung 2 ausgetragen.

Der Extrakt 4 aus der Extraktionsvorrichtung 2 enthält neben Isopropylacetat und Essigsäure in der Extraktionsstufe verteiltes Wasser. Wenn der Extrakt 4 der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt wird, bildet das darin enthaltene Isopropylacetat und Wasser ein Minimalazeotrop, und sie werden dann aus dem Säulenkopf als azeotropes Destillat 7 abdestilliert.

Das azeotrope Destillat 7 aus dem Säulenkopf wird mit Hilfe des Kühlers 8 kondensiert und dann als Säulenkopfkondensat in die erste Dekantiereinrichtung 9 eingeleitet.

Diese Dekantiereinrichtung 9 weist eine Trennwand 10 zur Unterteilung des unteren Tankteils in zwei Kammern 11 und 12 auf. Das in die erste Dekantiereinrichtung 9 eingeleitete Säulenkopfkondensat wird dann in die Kammer 12 weitergeleitet. In dieser wird es durch Flüssigkeit-/Flüssigkeit-Trennung auf der Basis des unterschiedlichen spezifischen Gewichts in eine wasserreiche Phase Wasser als Hauptkomponente und einer untergeordneten Menge an Isopropylacetat mit großem spezifischem Gewicht und eine wasserarme Phase mit Isopropylacetat als Hauptkomponente und einer untergeordneten Menge Wasser mit relativ geringem spezifischem Gewicht aufgeteilt.

Danach wird die wasserreiche Phase kontinuierlich mit gesteuerter Geschwindigkeit vom Boden bzw. unteren Ende der Kammer 12 derart abgezogen, daß die wasserarme Phase allein unter der Trennwand 10 hindurch in die weitere Kammer 11 fließt. Auf diese Weise werden die Oberflächenniveaus der wasserreichen Phase und der wasserarmen Phase so gesteuert, daß die wasserreiche Phase in der Kammer 12 und die wasserarme Phase in der Kammer 11 mit Hilfe der Trennwand 10 getrennt werden. In einigen Fällen kann ein Teil der vom unteren Ende bzw. Bodenteil der Kammer 12 abgezogenen wasserreichen Phase in der Kammer 12 über eine Leitung 15 zu einem definierten Boden in der Nachbarschaft des Kopfes bzw. oberen Endes der Gewinnungs-/Destillations-Säule 6 rückgeführt werden. Allerdings wird mindestens ein Teil der wasserreichen Phase in der Kammer 12 über eine Leitung 14 ausgetragen.

Ein Teil der in die Kammer 11 fließenden wasserarmen Phase wird über eine Leitung 13 zu einem definierten Boden in der Nachbarschaft des oberen Endes der Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt. Deren Rückstand wird über die Leitung 13 in die genannte Extraktionsvorrichtung 12 rückgeführt und dort als Extraktionsmedium wiederverwendet.

Auf diese Weise gewinnt man am unteren Ende bzw. Bodenteil der Säule 6 für die azeotrope Destillation die von Wasser oder Isopropylacetat praktisch freie gereinigte Essigsäure 17.

Der aus dem Bodenteil der Extraktionsvorrichtung 2 ausgetragene Extraktionsrückstand 5 und die aus der Kammer 12 der Dekantiereinrichtung 9 ausgetragene wasserreiche Phase 14 enthalten in Wasser verteiltes Isopropylacetat und durch Hydrolyse des Isopropylacetats gebildeten Isopropylalkohol. Zur wirksamen Rückgewinnung dieser Substanzen werden folglich der Extraktionsrückstand 5 und die wasserreiche Phase 14 dem Zufuhrboden der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 zugeführt.

In der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 bilden das Isopropylacetat und der Isopropylalkohol zusammen mit Wasser ein Minimalazeotrop. Dieses wird dann einer azeotropen Destillation unterworfen und vom Säulenkopf als Gewinnungs-Säulen-Kopfgas 21 abdestilliert. Das Gewinnungs-Säulen-Kopfgas 21 wird durch den Kühler 22 kondensiert und als Kondensat in die zweite Dekantiereinrichtung 23 geleitet. Ähnlich der ersten Dekantiereinrichtung 9 besitzt die zweite Dekantiereinrichtung 23 eine Trennwand 24 zur Unterteilung des unteren Teils des Tanks in zwei Kammern 25 und 26.

Das in die zweite Dekantiereinrichtung 23 eingeleitete Kondensat wird dann in die Kammer 26 weitergeleitet. In dieser wird es durch Flüssigkeit-/Flüssigkeit-Trennung auf der Basis des unterschiedlichen spezifischen Gewichts in eine wasserreiche Phase in der Kammer 26 mit Wasser als Hauptkomponente und einer untergeordneten Menge des azeotropen Mittels (Isopropylacetat und Isopropylalkohol) und mit großem spezifischem Gewicht und eine wasserarme Phase in der Kammer 25 mit dem azeotropen Mittel als Hauptkomponente zusammen mit einer untergeordneten Menge Wasser mit geringem spezifischem Gewicht aufgeteilt. Die wasserreiche Phase in der Kammer 26 wird über eine Leitung 27 am Boden der Kammer 26 abgezogen und zu einem geeignet gewählten Zufuhrboden in der Nachbarschaft des oberen Endes der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt. Wenn jedoch beispielsweise infolge einer hohen Konzentration an Isopropylalkohol in dem

DE 196 10 356 A1

Kondensat keine Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung durchgeführt werden kann, wird der Inhalt der Kammer 26 nicht über die Leitung 27 in die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt, sondern in entsprechender Weise wie der Inhalt der Kammer 25 aufgearbeitet.

Ein Teil der wasserarmen Phase in der Kammer 25 in der Dekantiereinrichtung 23 kann in einigen Fällen über eine Leitung 29 zu einem in geeigneter Weise gewählten Zufuhrboden in der Nachbarschaft des oberen Endes der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt werden. Ihr Rest wird als Konzentrat 28 abgezogen und dem Reaktor 32 zugeführt.

Durch die azeotrope Destillation in dieser Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 werden im Extraktionsrückstand 5 aus der Extraktionsvorrichtung 2 enthaltenes Isopropylacetat und enthaltener Isopropylalkohol sowie die aus der Kammer 12 der Dekantiereinrichtung 9 angesetzte wasserreiche Phase 14 konzentriert und in einer Leitung 28 eingespeist. Aus dem Säulenboden bzw. unteren Ende der Säule wird Abwasser 31 ausgetragen.

Das Konzentrat 28 wird dann in den Reaktor 32 überführt, um den darin enthaltenen Isopropylalkohol mit Essigsäure umzusetzen und das dabei gebildete Isopropylacetat rückzugewinnen. Die Essigsäure für diese Veresterung erhält man durch Abzweigung eines Teils der Bodenlösung 17 aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation und Rückführung derselben über eine Leitung 18.

Der Reaktor 32 enthält ferner einen Säurekatalysator 33 zur Veresterung (beispielsweise ein stark saures Ionenaustauscherharz oder eine Heteropolyphosphorsäure, wie Phosphowolframsäure).

Das bei dieser Reaktion erhaltene und an Isopropylacetat reiche Reaktionsgemisch 34 kann umgewälzt und wiederverwendet, beispielsweise der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt werden.

Im Rahmen des im Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebenen Verfahrens zur Reinigung von Essigsäure wird von Wasser oder Isopropylacetat praktisch freie Essigsäure aus der Vorratslösung 1 mit 10–50 Gew.-% Essigsäure als Bodenlösung 9 aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation gewonnen. Das in der Vorratslösung 1 enthaltene Wasser wird als Abwasser 31 aus dem unteren Teil bzw. Bodenteil der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 ausgetragen.

Bei diesem Reinigungsverfahren gemäß Fig. 1 braucht keine große Menge Wasser oder Essigsäure am Säulenkopf abdestilliert zu werden. Aus den oberen Enden der Säule 6 für die azeotrope Destillation und der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 werden Minimalazeotrope jeweils eines Kochpunkts genügend unterhalb demjenigen der Essigsäure abdestilliert. Folglich lässt sich dieses Verfahren bei niedriger Rückflußrate und geringerem Energieverbrauch durchführen.

Fig. 2 zeigt in einem Fließbild eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die bei dieser Ausführungsform benutzte Vorrichtung umfasst – grob gesagt – eine Extraktionsvorrichtung 2, eine Säule 6 zur azeotropen Destillation, einen Stripper 57 und eine Säule 61 zur Gewinnung des Extraktionsmediums. Die Extraktionsvorrichtung 2 und die Säule 6 zur azeotropen Destillation entsprechen denjenigen gemäß der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform. Der Stripper 57 besitzt am Säulenboden einen Reboiler 59. Die Säule 61 zur Rückgewinnung des Extraktionsmediums umfasst einen Kondensator 63 und eine Dekantierzvorrichtung 64 am Säulenkopf und einen Reboiler 67 am Säulenboden.

Gemäß Fig. 2 erfolgen die Extraktion von Essigsäure mit Hilfe eines Extraktionsmediums in einer Extraktionsvorrichtung 2 und die Abtrennung der gereinigten Essigsäure von der extrahierten Lösung in der Säule 6 zur azeotropen Destillation in ähnlicher Weise wie bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform. In Fig. 2 bezeichnet die Bezugszahl 40 eine Vorratslösung, 42 ein Extraktionsmedium, 43 eine extrahierte Lösung, 46 ein azeotropes Destillat, 47 einen Kondensator, 48 eine erste Dekantierzvorrichtung, 49 eine Trennwand, 50 und 51 Kammern, 52 eine Leitung zur Rückführung der wasserarmen Phase zur Säule 6 für die azeotrope Destillation, 54 eine Leitung zur Rückführung der wasserreichen Phase zu der Säule 6 zur azeotropen Destillation, 55 einen Reboiler und 56 eine Leitung zur Entfernung von gereinigter Essigsäure.

In Fig. 2 wird der vom Boden der Extraktionsvorrichtung 2 entnommene Extraktionsrückstand 44 in die Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium eingespeist. In der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium wird der Extraktionsrückstand 44 einer Destillation unterzogen, um das anschließend über eine Leitung 68 entfernte Wasser daraus abzutrennen. Das aus der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium abdestillierte Destillat 62, das das Extraktionsmedium enthält, wird mit Hilfe des Kondensators 63 und der Dekantierzvorrichtung 64 kondensiert. Das Kondensat in der Dekantierzvorrichtung 64 wird anschließend über eine Leitung 65 als das Extraktionsmedium zu der Extraktionsvorrichtung 2 rückgeführt. Ein Teil des Kondensats kann über eine Leitung 66 zu der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium rückgeführt werden.

Das azeotrope Destillat 46 vom Kopf der Säule 6 für die azeotrope Destillation wird mit Hilfe des Kondensators 47 kondensiert und in der Dekantierzvorrichtung 48 in eine wasserreiche Phase und eine wasserarme Phase aufgetrennt. Ein Teil der wasserarmen Phase wird über eine Leitung 52 in die Säule für die azeotrope Destillation zurückgeführt, wobei der Rückstand hierzu über eine Leitung 42 als Extraktionsmedium in ähnlicher Weise wie bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform in die Extraktionsvorrichtung 2 zirkulieren gelassen wird.

Ein Teil der wasserreichen Phase kann in ähnlicher Weise wie bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform in die Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt werden. Der Rückstand der wasserreichen Phase wird über eine Leitung 53 entfernt und in den Stripper 57 eingespeist. Die wasserreiche Phase wird in dem Stripper 57 einer Destillation unterworfen. Das vom Kopf des Strippers 57 abdestillierte Destillat, das Wasser und das Extraktionsmedium enthält, wird zur Rückführung in die Säule 6 für die azeotrope Destillation in den Kondensator 47 eingespeist. Das Wasser wird über eine Leitung 60 vom Boden des Strippers entfernt.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren zur Reinigung von Essigsäure wird Isopropylacetat aus folgenden Gründen als Extraktionsmedium gewählt. Isopropylacetat besitzt einen relativ geringen Verteilungskoeffizienten mit Wasser bei der Extraktion und ist mit Wasser in hohem Maße verträglich. Dadurch wird eine wirksame Abtrennung der Essigsäure von Wasser möglich. Ferner liegen der Kochpunkt von Isopropylacetat alleine

DE 196 10 356 A1

(88,5°C) und dessen Mindesttemperatur für die azeotrope Destillation mit Wasser (76,6°C) genügend unterhalb dem Kochpunkt von Essigsäure (117,8°C). Somit lässt sich die für die Trennung erforderliche Energie vermindern. Darüber hinaus lässt sich die Rückflußrate in der Destillations-/Rückgewinnungs-Stufe auf einem niedrigen Wert halten. Dies trägt zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades des Verfahrens bei.

5 Als Vorratslösung 1 kann eine wässrige Lösung mit einer Essigsäurekonzentration im Bereich von 10–50 Gew.-% verwendet werden. Bei dem angegebenen Konzentrationsbereich handelt es sich um den optimalen Konzentrationsbereich bei Verwendung von Isopropylacetat als Extraktionsmedium. Liegt die Essigsäurekonzentration unter 10 Gew.-%, benötigt man eine große Menge Isopropylacetat als Extraktionsmedium, um die Ausbeute an Essigsäure zu erhöhen. In diesem Falle wird bei der Rückgewinnung des Isopropylacetats aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation und der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 viel Energie verbraucht. Liegt andererseits die Konzentration an Essigsäure in der Vorratslösung über 50 Gew.-%, wird in den Extrakt 4 in der Extraktionsvorrichtung 2 im Vergleich zur Wassermenge im Extraktionsrückstand 5 eine relativ große Menge Wasser verteilt. In diesem Fall wird die Fähigkeit zur selektiven Abtrennung von Essigsäure in erheblichem Maße beeinträchtigt.

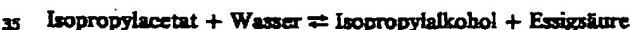
10 15 Die Menge an der Extraktionsvorrichtung 2 zuzuführendem Isopropylalkohol beträgt das 0,6- bis 3,0fache des Gewichts der Vorratslösung 1. Wenn die Menge an Isopropylacetat unter der 0,6fachen Gewichtsmenge der Vorratslösung liegt, sinkt die Ausbeute an Essigsäure. Wenn andererseits die Menge an Isopropylacetat das 3,0fache des Gewichts (der Vorratslösung) übersteigt, benötigt man zur destillativen Rückgewinnung des Isopropylacetats in der Säule 6 für die azeotrope Destillation übermäßig viel Energie.

20 20 Vorzugsweise sollte die Extraktionstemperatur in der Extraktionsvorrichtung 2 10–80°C betragen. Liegt die Extraktionstemperatur innerhalb dieses Bereichs, läuft die Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung in die Isopropylacetatphase und die wässrige Phase glatt ab.

25 25 In der ersten Dekantereinrichtung 9 und in der zweiten Dekantereinrichtung 23 erfolgt die Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung unter Bildung der wasserarmen Phase und der wasserreichen Phase. Zur glatten Durchführung der Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung sollte die Temperatur vorzugsweise bei 0°C bis 70°C gehalten werden.

30 30 Da es sich bei Isopropylacetat um eine Esterverbindung handelt, wird dieser in der Extraktionsvorrichtung 2, in der Säule 6 für die azeotrope Destillation u. dgl. in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Isopropylalkohol hydrolysiert. Bei dieser Hydrolyse handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion einer Gleichgewichtskonstante von 0,45. Die Gleichgewichtsreaktion lässt sich durch folgende Gleichung darstellen.

Reaktionsgleichung



Gleichgewichtskonstante

$$40 \quad \frac{\text{Isopropylalkohol} \times \text{Essigsäure}}{\text{Isopropylacetat} \times \text{Wasser}} = 0,45$$

45 45 Wenn sich Isopropylalkohol mit großem Verteilungskoeffizienten mit Wasser nach und nach im Umwälzsystem ansammelt, werden die Extraktion in der Extraktionsvorrichtung 2 und die Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung in den Dekantereinrichtungen gestört. Zweckmäßigerweise sollte also der gebildete Isopropylalkohol mit Essigsäure zu Isopropylacetat umgesetzt werden. Letzteres wird dann rückgeführt und wieder verwendet.

50 50 Isopropylalkohol per se ist eine niedrigsiedende Verbindung (Kochpunkt: 82,3°C) und bildet zusammen mit Wasser und Isopropylacetat ein Dreikomponentenminimalazeotrop (Mindesttemperatur für die azeotrope Destillation: 75,5°C bei 11,0 Gew.-% Wasser, 76,0 Gew.-% Isopropylacetat und 13,0 Gew.-% Isopropylalkohol). Somit kann es ohne Schwierigkeiten durch Destillation von der Essigsäure abgetrennt werden.

55 55 Bei der in der Fig. 1 dargestellten Ausführungsform wird der Isopropylalkohol in Isopropylacetat umgewandelt und dieses dann umgewälzt und wieder verwendet. Somit werden der Extraktionsrückstand 5 aus der Extraktionsvorrichtung 2 und ein Teil 14 der mit Hilfe der ersten Dekantereinrichtung 9 abgetrennten wasserreichen Phase in der Kammer 12 in der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 einer azeotropen Destillation unterworfen. Danach wird das am oberen Ende der Gewinnungs-/Destillations-Säule gewonnene und konzentrierte Isopropylalkohol enthaltende Kondensat 28 zusammen mit Essigsäure 18, bei der es sich um einen Teil der am unteren Ende bzw. Bodenteil der Säule für die azeotrope Destillation gewonnenen Essigsäure handelt, in den Reaktor 32 geleitet. In diesem wird der Isopropylalkohol in Isopropylacetat umgewandelt.

60 60 Vorzugsweise sollte das erhaltene Reaktionsgemisch 34, welches reich an Isopropylacetat ist und Essigsäure im Überschuss enthält, nicht in die Extraktionsvorrichtung 2, sondern in die Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt werden.

65 65 Die im Rahmen des erfundengemäßen Verfahrens zum Reinigen von Essigsäure zu verwendende Anlage und ihr Betrieb sind nicht auf die zuvor geschilderte Anlage und deren Betrieb beschränkt. Beispielsweise können Extraktionsvorrichtung, Säule für eine azeotrope Destillation und Gewinnungs-/Destillations-Säule jeweils vom Boden- oder Plattenotyp, vom gepackten Typ, vom Typ rotierender Zylinder u. dgl. sein. Die Kühler,

DE 196 10 356 A1

Dekantiereinrichtungen, Reboiler u. dgl können entweder mit diesen eine Einheit bilden oder getrennt bereitgestellt werden. Weder der Art des Reaktors noch der Zusammensetzung des Katalysators sind besondere Grenzen gesetzt, solange nur der glatte Verlauf der Veresterung dadurch nicht gehemmt wird.

Die folgenden nicht beschränkenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

In den folgenden Beispielen wird die gereinigte Essigsäure entsprechend der zuvor beschriebenen Ausführungsform unter Verwendung der in den Fig. 1 und 2 dargestellten Anlagen aus einer Vorratslösung gewonnen. In der folgenden Beschreibung bedeutet der Ausdruck "Gewichtsteile" eine zahlenmäßige Gewichtsmenge, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Vorratslösung.

Beispiel 1

5

10

In diesem Beispiel wurde ein Gemisch aus Essigsäure (42,0 Gew.-%) und Wasser (58,0 Gew.-%) als Vorratslösung 1 verwendet und mittels der Anlage nach Fig. 1 gereinigt.

Die genannte Vorratslösung 1 (100 Gew.-Teile) und das Extraktionsmedium 3 (105,5 Gew.-Teile) mit Isopropylacetat als Hauptkomponente wurden jeweils bei einer Temperatur von 30°C in die Extraktionsvorrichtung 2 eingeleitet.

Als Extraktionsvorrichtung 2 diente eine vertikale Schwingssäule vom Gegenstrom-Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Extraktions Typ (entsprechend einer theoretischen Bodenzahl von 4 bis 6). Die Vorratslösung 1 wurde nahe des Säulenkopfes eingeleitet. Das Extraktionsmedium wurde nahe am Säulenboden zugeführt.

Der vom Säulenkopf der Extraktionsvorrichtung 2 abfließende Extrakt 4 (162,8 Gew.-Teile) wurde dem Zufuhrboden der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt und darin einer azeotropen Destillation unterworfen. Gleichzeitig wurde demselben Zufuhrboden das Reaktionsgemisch 34 (3,4 Gew.-Teile) aus dem Reaktor 32 zugeführt. Als Säule 6 für die azeotrope Destillation diente eine Destillationsvorrichtung vom Oldershaw-Typ aus einer Konzentrationseinheit mit 30 Böden und einer Rückgewinnungseinheit mit 30 Böden.

Das Säulenkopfgas 7 aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation wurde mit Hilfe des Kühlers 8 auf 30°C gekühlt. Danach wurde das hierbei erhaltene Kondensat durch Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung in der Dekantiereinrichtung 9 in die wasserarme Phase in der Kammer 11 und die wasserreiche Phase in der Kammer 12 aufgeteilt. Ein Teil (172,0 Gew.-Teile) der wasserarmen Phase wurde dann über die Leitung 13 in die Umgebung des Kopfes bzw. oberen Endes der Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt. Deren Rest (105,0 Gew.-Teile) wurde in die Extraktionsvorrichtung 2 umgewälzt und (dort) als Extraktionsmedium 3 verwendet.

Die wasserreiche Phase in der Kammer 12 der Dekantiereinrichtung 9 wurde nicht in die Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt, vielmehr insgesamt über die Leitung 14 in die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 geleitet.

Zusammen mit der genannten wasserreichen Phase in der Kammer 12 wurde der Extraktionsrückstand (36,2 Gew.-Teile) aus der Extraktionsvorrichtung 2 in die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 geleitet. In dieser wurde das Extraktionsmedium auf destillativem Wege rückgewonnen. Als Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 diente eine Destillationsvorrichtung vom Oldershaw-Typ aus einer Konzentrationseinheit mit 25 Böden und einer Rückgewinnungseinheit mit 25 Böden.

Wurde das Säulenkopfgas 21 mit dem Kühler 22 gekühlt, erfolgte bei dem erhaltenen Kondensat keine Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung. Somit wurde ein Teil (4,0 Gew.-Teile) desselben als solches über die Leitung 29 in die Umgebung des Kopfes bzw. oberen Endes der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt. Die restliche Säulenkopflösung (2,5 Gew.-Teile) wurde als Konzentrat 28 in den Reaktor 32 geleitet.

Das Konzentrat 28 bestand aus 11,1 Gew.-% Wasser, 67,9 Gew.-% Isopropylacetat und 21,1 Gew.-% Isopropylalkohol.

45

In den Reaktor 32 wurde ein Teil (0,9 Gew.-Teil) der am unteren Ende bzw. Bodenteil der Säule 6 für die azeotrope Destillation gewonnenen gereinigten Essigsäure 17 zusammen mit dem Konzentrat 28 über die Leitung 18 zugeführt.

Der Reaktor 32 war mit einem kationischen Ionenaustauscherharz (PK-212H, hergestellt von Mitsubishi Chemical Company) als Säurekatalysator 33 gepackt.

50

Das durch Veresterung im Reaktor 32 erhaltene Reaktionsgemisch 34 (3,4 Gew.-Teile) enthielt 8,3 Gew.-% Wasser, 25,6 Gew.-% Essigsäure, 50,9 Gew.-% Isopropylacetat und 15,3 Gew.-% Isopropylalkohol. Im Reaktor 32 wurde der Isopropylalkohol mit einer prozentualen Umwandlung von 2,3% in das Isopropylacetat umgewandelt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch 34 wurde insgesamt dem Zufuhrboden der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt.

55

In der geschilderten Weise wurde am Boden der Säule 6 für die azeotrope Destillation gereinigte und von Wasser, Isopropylacetat oder Isopropylalkohol praktisch freie Essigsäure 19 (41,0 Gew.-Teile) gewonnen. Das Abwasser 31 wurde am unteren Ende bzw. Bodenteil der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 ausgetragen.

Die Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung (in Gew.-%) der Inhalte der einzelnen, in Fig. 1 dargestellten Leitungen und der Be chickung (Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Vorratslösung 1) jeder Leitung.

60

65

TABELLE 1

<u>Leitung</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>17</u>
<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>									
<u>Wasser</u>	58,0	2,9	16,2	93,4	2,9	96,6	0,0	0,0	0,0
<u>Essigsäure</u>	42,0	0,0	24,3	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
<u>Isopropylacetat</u>	0,0	95,8	59,0	2,8	95,8	2,7	0,0	0,0	0,0
<u>Isopropylalkohol</u>	0,0	1,3	0,6	0,9	1,3	0,7	0,0	0,0	0,0
<u>Beschickung (Gew.-Teile)</u>	100,0	105,0	168,0	36,2	172,0	25,3	0,0	41,8	
<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>									
<u>Wasser</u>	0,0	0,0	0,0	11,1	11,1	98,2	8,3		
<u>Essigsäure</u>	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	1,8	25,6		
<u>Isopropylacetat</u>	0,0	0,0	0,0	67,9	67,9	0,0	50,9		
<u>Isopropylalkohol</u>	0,0	0,0	0,0	21,1	21,1	0,0	15,3		
<u>Beschickung (Gew.-Teile)</u>	0,9	41,0	0,0	2,5	4,0	59,1	3,4		

Diese Ergebnisse zeigen, daß nach dem Verfahren des Beispiels 1 gereinigte Essigsäure hoher Reinheit wirksam von Wasser getrennt und somit aus der Vorratslösung 1 mit 42,0 Gew.-% Essigsäure gewonnen werden kann, ohne daß die Essigsäure als Säulenkopfdestillat aus einer Destillationssäule abgezogen wird. Es wird ferner gezeigt, daß das Extraktionsmedium umgewälzt und wiederverwendet werden kann, ohne daß irgendein Abfall auftritt.

DE 196 10 356 A1

Beispiel 2

Essigsäure wurde unter Benutzung der in Beispiel 1 verwendeten Anlage und nach dem gemäß Beispiel 1 durchgeführten Verfahren gereinigt, wobei jedoch die Zusammensetzung der Vorratslösung 1 variiert wurde.

Die in Beispiel 2 verwendete Vorratslösung 1 enthielt 21,0 Gew.-% Essigsäure und 79,0 Gew.-% Wasser.

Die genannte Vorratslösung 1 (100 Gew.-Teile) wurde in der Umgebung des Säulenkopfes in die Extraktionsvorrichtung 2 eingeführt. Am unteren Ende bzw. Säulenboden wurde ein Extraktionsmedium (148,0 Gew.-Teile) aus 2,8 Gew.-% Wasser, 96,4 Gew.-% Isopropylacetat und 0,8 Gew.-% Isopropylalkohol zugeführt. Beide zugeführte Medien besaßen eine Temperatur von 30°C. Danach wurde extrahiert.

Der vom Säulenkopf der Extraktionsvorrichtung 2 abfließende Extrakt 4 (174,1 Gew.-Teile) wurde zum Zufuhrboden der Säule 6 für die azeotrope Destillation geleitet und in der Säule 6 einer azeotropen Destillation unterworfen. Gleichzeitig wurde demselben Zufuhrboden das Reaktionsgemisch 34 (4,2 Gew.-Teile) aus dem Reaktor 32 zugeführt.

Das Säulenkopfgas 7 aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation wurde auf 30°C gekühlt. Das dabei erhaltene Kondensat wurde in der ersten Dekantiereinrichtung 9 in die wasserarme Phase in der Kammer 11 und die wasserreiche Phase in der Kammer 12 aufgeteilt. Ein Teil (44,0 Gew.-Teile) der wasserarmen Phase wurde über die Leitung 13 zu der Säule 6 für die azeotrope Destillation rückgeführt. Deren Rest (148,0 Gew.-Teile) wurde als Extraktionsmedium 3 in die Extraktionsvorrichtung 2 zurückgeführt. Die wasserreiche Phase in der Kammer 12 wurde nicht in die Säule 6 für die azeotrope Destillation, sondern insgesamt (8,6 Gew.-Teile) über die Leitung 14 der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 zugeführt.

In die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 wurde der Extraktionsrückstand 5 (73,9 Gew.-Teile) aus der Extraktionsvorrichtung 2 zusammen mit der wasserreichen Phase aus der Leitung 14 eingeleitet, um (darin) das Extraktionsmedium zu destillieren und rückzugewinnen.

Das Säulenkopfgas 21 aus der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 wurde gekühlt. Das hierbei erhaltene Kondensat wurde einer Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung unterworfen. Die hierbei erhaltene wasserreiche Phase in der Kammer 26 wurde insgesamt (0,3 Gew.-Teil) als Rückfluß 27 in die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt. Andererseits wurde ein Teil (4,3 Gew.-Teile) der wasserarmen Phase über die Leitung 29 in die Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 rückgeführt. Deren Rest (2,9 Gew.-Teile) wurde als Konzentrat 28 dem Reaktor 32 zugeführt.

Das Konzentrat 28 bestand aus 8,6 Gew.-% Wasser, 76,4 Gew.-% Isopropylacetat und 15,0 Gew.-% Isopropylalkohol.

In den Reaktor 32 wurde zusammen mit dem Konzentrat 28 über die Leitung 18 ein Teil (1,3 Gew.-Teile) der aus dem unteren Ende bzw. Bodenteil der Säule 6 für die azeotrope Destillation gewonnenen gereinigten Essigsäure 17 geleitet.

Das durch die Veresterung im Reaktor 32 erhaltene Reaktionsgemisch 34 (4,2 Gew.-Teile) enthielt 6,1 Gew.-% Wasser, 30,6 Gew.-% Essigsäure, 53,5 Gew.-% Isopropylacetat und 9,9 Gew.-% Isopropylalkohol. Im Reaktor 32 wurde der Isopropylalkohol mit einer Umwandlungsrate von 4,2% in Isopropylacetat umgewandelt.

Das erhaltene Reaktionsgemisch 34 wurde insgesamt dem Zufuhrboden der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt.

In der geschilderten Weise wurde am unteren Ende der Säule 6 für die azeotrope Destillation von Wasser, Isopropylacetat oder Isopropylalkohol praktisch freie gereinigte Essigsäure 19 (20,4 Gew.-Teile) erhalten. Am unteren Ende bzw. Bodenteil der Gewinnungs-/Destillations-Säule 20 wurde das Abwasser 31 ausgetragen.

Die Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung (in Gew.-%) der Inhalt der einzelnen in Fig. 1 dargestellten Leitungen und der Beschickung (Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Vorratslösung 1) jeder Leitung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

TABELLE 2

<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>	<u>Leitung</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>17</u>
Wasser	79,0	2,8	7,0	96,0	2,8	97,0	97,0	0,0	0,0
Essigsäure	21,0	0,0	11,7	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Isopropylacetat	0,0	96,4	80,8	2,7	96,4	2,5	2,5	0,0	0,0
Isopropanalkohol	0,0	0,8	0,5	0,5	0,8	0,5	0,5	0,0	0,0
<u>Beschickung (Gew.-Teile)</u>	100,0	148,0	174,1	73,9	44,0	8,6	8,6	21,7	

<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>	<u>Leitung</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>31</u>	<u>34</u>
Wasser	0,0	0,0	88,3	8,6	8,6	99,3	6,1	
Essigsäure	100,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,7	30,6	
Isopropylacetat	0,0	0,0	2,8	76,4	76,4	0,0	53,5	
Isopropanalkohol	0,0	0,0	8,9	15,0	15,0	0,0	9,9	
<u>Beschickung (Gew.-Teile)</u>	1,3	20,4	0,3	2,9	4,3	79,6	4,2	

Diese Ergebnisse zeigen, daß in Beispiel 2, worin die Vorratslösung 21,0 Gew.-% Essigsäure enthielt, die Essigsäure wirksam von Wasser getrennt werden konnte und dabei eine gereinigte Essigsäure hoher Reinheit anfällt.

DE 196 10 356 A1

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde ein Gemisch aus Essigsäure (35,0 Gew.-%) und Wasser (65,0 Gew.-%) als Vorratslösung 40 verwendet und mittels der in Fig. 2 dargestellten Anlage gereinigt.

Die genannte Vorratslösung 40 (100 Gew.-Teile) und das Extraktionsmedium 42 (104,0 Gew.-Teile) sowie das Extraktionsmedium 65 (5,4 Gew.-Teile), die jeweils Isopropylacetat als Hauptkomponente umfaßten, wurden jeweils bei einer Temperatur von 30°C in die Extraktionsvorrichtung 2 eingeleitet.

Als Extraktionsvorrichtung 2 diente eine vertikale Schwingsäule vom Gegenstrom-Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Extraktionstyp (entsprechend einer theoretischen Bodenzahl von 4 bis 6). Die Vorratslösung 40 wurde nahe des Säulenkopfs eingeleitet. Das Extraktionsmedium wurde nahe des Säulenbodens zugeführt.

Der vom Säulenkopf der Extraktionsvorrichtung 2 abfließende Extrakt 43 (157,6 Gew.-Teile) wurde dem Zuführboden der Säule 6 für die azeotrope Destillation zugeführt und darin einer azeotropen Destillation unterworfen. Als Säule 6 für die azeotrope Destillation diente eine Destillationsvorrichtung vom Oldershaw-Typ aus einer Konzentrationseinheit mit 30 Böden und einer Rückgewinnungseinheit mit 30 Böden.

Das Säulen-Kopfgas 46 aus der Säule 6 für die azeotrope Destillation wurde im Rahmen einer Flüssigkeits-/Flüssigkeits-Trennung in der Dekantierzvorrichtung 48 in die wasserarme Phase in der Kammer 50 und die wasserreiche Phase in der Kammer 51 aufgeteilt. Ein Teil (108,0 Gew.-Teile) der wasserarmen Phase wurde dann über die Leitung 52 in die Nähe des Kopfes der Säule 6 für die azeotrope Destillation zurückgeführt. Deren Rest (104,0 Gew.-Teile) wurde in die Extraktionsvorrichtung 2 umgewälzt und (dort) als Extraktionsmedium 42 verwendet.

Die wasserreiche Phase in der Kammer 51 der Dekantierzvorrichtung 48 wurde nicht in die Säule 6 für die azeotrope Destillation zurückgeführt, sondern insgesamt über die Leitung 53 in den Stripper 57 geleitet. Als Stripper 57 wurde eine Destillationsvorrichtung vom Oldershaw-Typ mit 20 Böden verwendet.

Das Säulen-Kopfgas 58 vom Kopf des Stripers 57 wurde in den Kondensator 47 zurückgeführt. Das Abwasser 60 wurde am Boden des Stripers 57 entfernt.

Der Extraktionsrückstand 44 (51,8 Gew.-Teile) wurde in die Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium eingespeist, wo das Extraktionsmedium auf destillativem Wege rückgewonnen wurde. Als die Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium wurde eine Destillationsvorrichtung vom Oldershaw-Typ aus einer Konzentrationseinheit mit 25 Böden und einer Rückgewinnungseinheit mit 25 Böden verwendet.

Das Säulen-Kopfgas 62 vom Kopf der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium wurde mit Hilfe des Kondensators 63 gekühlt, worauf das so erhaltene Kondensat in die Dekantierzvorrichtung 64 eingeleitet wurde. Ein Teil des Kondensats (16,3 Gew.-Teile) wurde über eine Leitung 66 in die Nähe des Kopfes der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium zurückgeführt. Deren Rest (5,4 Gew.-Teile) wurde über die Leitung 65 in die Extraktionsvorrichtung 2 umgewälzt und (dort) als Extraktionsmedium verwendet.

Durch die obige Vorgehensweise wurde am Boden der Säule 6 für die azeotrope Destillation gereinigte und im wesentlichen von Wasser, Isopropylacetat oder Isopropylalkohol freie Essigsäure 56 (34,5 Gew.-Teile) gewonnen. Das Abwasser 60 und 68 wurde am Boden des Stripers 57 und am Boden der Gewinnungssäule 61 für das Extraktionsmedium ausgetragen.

Die Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung (in Gew.-%) der Inhalte der einzelnen, in Fig. 2 dargestellten Leitungen und der Beschickung (Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Vorratslösung 40) jeder Leitung.

TABELLE 3

<u>Leitung</u>	<u>40</u>	<u>42</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>46</u>	<u>52</u>	<u>53</u>	<u>54</u>
<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>								
Wasser	65,0	2,7	13,9	89,9	10,7	2,7	95,0	0,0
Essigsäure	35,0	0,0	21,9	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Isopropylacetat	0,0	94,3	62,2	3,1	86,5	94,3	2,5	0,0
Isopropylalkohol	0,0	3,0	2,0	6,2	2,7	3,0	2,5	0,0
Beschickung (Gew.-Teile)	100,0	104,0	157,6	51,8	231,1	108,0	20,3	0,0

<u>Leitung</u>	<u>56</u>	<u>58</u>	<u>60</u>	<u>62</u>	<u>65</u>	<u>66</u>	<u>68</u>
<u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>							
Wasser	0,0	14,9	100,0	11,6	11,6	11,6	99,0
Essigsäure	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
Isopropylacetat	0,0	42,5	0,0	29,4	29,4	29,4	0,0
Isopropylalkohol	0,0	42,5	0,0	59,0	59,0	59,0	0,0
Beschickung (Gew.-Teile)	34,5	1,2	19,1	21,7	5,4	16,3	46,4

Diese Ergebnisse zeigen, daß nach dem Verfahren des Beispiels 3 gereinigte Essigsäure hoher Reinheit wirksam von Wasser getrennt und somit aus der Vorratslösung 40, die 35,0 Gew.-% Essigsäure enthielt, gewonnen werden kann, ohne daß die Essigsäure als Säulenkopfdestillat aus einer Destillationssäule entnommen wird. Es wird ferner gezeigt, daß das Extraktionsmedium umgewälzt und wiederverwendet werden kann, ohne daß irgendein Abfall anfällt.

DE 196 10 356 A1

Das erfundungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Essigsäure umfaßt die Extraktion einer Vorratslösung mit 10–50 Gew.-% Essigsäure, mit einem Extraktionsmedium mit Isopropylacetat in einer Gewichtsmenge entsprechend der 0,6- bis 3,0fachen Gewichtsmenge der Vorratslösung, die azeotrope Destillation des erhaltenen Extraks, die Rückführung mindestens eines Teils der wasserarmen Phase, die vom Säulenkopfdestillat abgetrennt worden war, in die Extraktionsvorrichtung als Extraktionsmedium und die Rückgewinnung der entwasserten und gereinigten Essigsäure am Boden bzw. unteren Ende der Säule für die azeotrope Destillation. Bei diesem Verfahren kann folglich das Extraktionsmedium wirksam umgewälzt und wiederverwendet werden, wobei man gereinigte Essigsäure mit hohem Wirkungsgrad bei geringerem Energieverbrauch gewinnen kann.

Der Extraktionsrückstand aus der Extraktionsvorrichtung wird mit der wasserreichen Phase aus der Säule für die azeotrope Destillation vereinigt und der Gewinnungs-/Destillations-Säule zugeführt. In dieser wird die im Gemisch enthaltene Extraktionsmediumkomponente durch azeotrope Destillation abdestilliert. Auf diese Weise läßt sich das Extraktionsmedium bei geringerem Energieverbrauch konzentrieren und vom Wasser abtrennen. Dadurch kann der Extraktionsmediumverlust verringert werden.

Darüber hinaus wird das aus der Gewinnungs-/Destillations-Säule gewonnene Extraktionsmediumkonzentrat durch Zusatz von Essigsäure verestert. Somit läßt sich der durch Hydrolyse des Isopropylacetats während des Verfahrensablaufs gebildete Isopropylalkohol in Isopropylacetat umwandeln und rückgewinnen. Dadurch kann der Verlust an Isopropylacetat weiter verringert werden. Gleichzeitig kann die Isopropylalkoholkonzentration im Extraktionsmedium kontinuierlich auf einem niedrigen Wert gehalten werden. Dies ermöglicht die Aufrechterhaltung eines hohen Essigsäureextraktionsgrades in der Extraktionsvorrichtung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Essigsäure durch

- (1) Einbringen einer wäßrigen Essigsäurevorratslösung einer Essigsäurekonzentration von 10–50 Gew.-% in eine Extraktionsvorrichtung;
- (2) Zuspeisen eines Extraktionsmediums, das Isopropylacetat enthält, in einer Gewichtsmenge entsprechend dem 0,6- bis 3,0fachen der Menge an (in der Extraktionsvorrichtung) befindlicher Vorratslösung auf eine Art und Weise, daß das Extraktionsmedium mit der Vorratslösung in Berührung gelangt;
- (3) Extrahieren der Essigsäure in das Extraktionsmedium;
- (4) Abtrennen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums vom Extraktionsrückstand;
- (5) Einspeisen des essigsäurehaltigen Extraktionsmediums in eine Destillationsäule für eine azeotrope Destillation;
- (6) Abdestillieren des in dem Extraktionsmedium enthaltenen Isopropylacetats am oberen Ende der Destillationsäule für die azeotrope Destillation durch azeotrope Destillation mit Wasser;
- (7) Kondensieren eines Destillats vom oberen Ende der Destillationsäule für die azeotrope Destillation zur Aufteilung des Destillats in eine wasserarme, an Isopropylacetat reiche Phase und eine wasserreiche Phase;
- (8) Rückführen mindestens eines Teils der wasserarmen Phase in die Extraktionsvorrichtung als Extraktionsmedium und
- (9) Gewinnen der auf diese Weise entwasserten und gereinigten Essigsäure vom Boden bzw. unteren Ende der Destillationsäule für eine azeotrope Destillation.

2. Verfahren zum Reinigen von Essigsäure nach Anspruch 1, wobei der Extraktionsrückstand und mindestens ein Teil der wasserreichen Phase einer Gewinnungs-/Destillations-Säule zugeführt werden; in dem Extraktionsrest enthaltenes Isopropylacetat und die wasserreiche Phase einer azeotropen Destillation mit Wasser unterworfen werden;

ein am oberen Ende der Gewinnungs-/Destillations-Säule abdestillierendes Destillat zur Aufteilung in eine wasserarme, an Isopropylacetat reiche Phase und eine wasserreiche Phase kondensiert wird; mindestens ein Teil der wasserarmen Phase aus dem System ausgetragen wird und

am unteren Ende bzw. Bodenteil der Gewinnungs-/Destillations-Säule Abwasser ausgetragen wird.

3. Verfahren zum Reinigen von Essigsäure nach Anspruch 2, wobei die aus dem System ausgetragene wasserarme Phase zusammen mit Essigsäure in einen Veresterungsreaktor eingeleitet und der durch Hydrolyse des Isopropylacetats entstandene Isopropylalkohol in Isopropylacetat umgewandelt und dann rückgewonnen wird.

4. Verfahren zum Reinigen von Essigsäure nach Anspruch 3, wobei die zusammen mit der wasserarmen Phase in den Veresterungsreaktor eingeführte Essigsäure aus einem Teil der vom Bodenteil bzw. am unteren Ende des Destillationsäule für azeotrope Destillation aufgefangenen Essigsäure besteht.

5. Verfahren zur Reinigung von Essigsäure nach Anspruch 1, wobei der Extraktionsrückstand in eine Gewinnungsäule für Extraktionsmedium eingespeist und ein vom Kopf der Gewinnungsäule für das Extraktionsmedium abdestilliertes Destillat zu der Extraktionsvorrichtung zurückgeführt werden.

6. Verfahren zur Reinigung von Essigsäure nach Anspruch 5, wobei die von dem kondensierten Destillat vom Kopf der Destillationsäule eine azeotrope Destillation abgetrennte wasserreiche Phase in einen Stripper eingespeist wird, ein vom Kopf des Strippers abdestilliertes Destillat in die Destillationsäule für die azeotrope Destillation zurückgeführt wird und Wasser vom Boden des Strippers entfernt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1

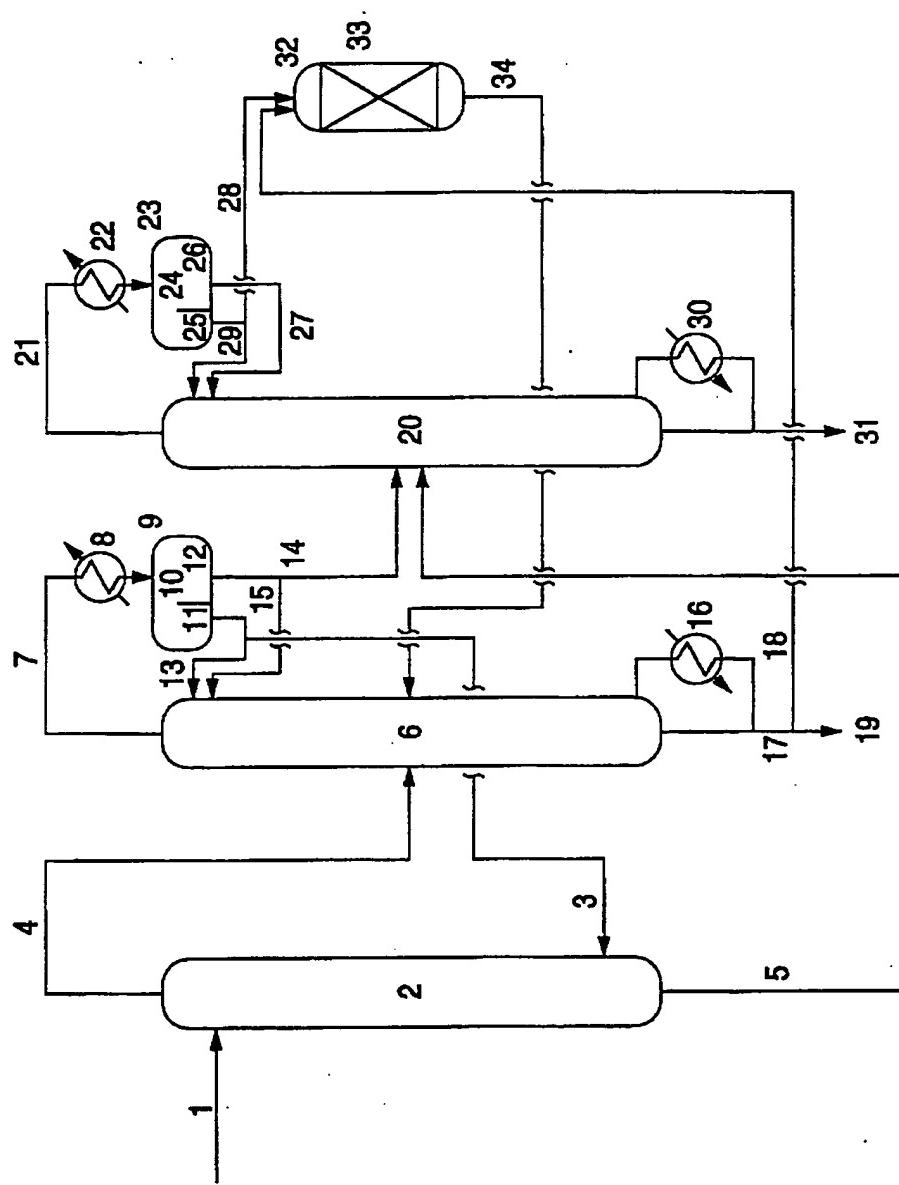


FIG. 2

